

* NOTICES *

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.*** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The polypropylene resin constituent characterized by consisting of a polypropylene resin 99 - 70 weight sections, the ethylene-propylene-butene-1 copolymer 1 of a consistency 0.85 - 0.89 g/cm³ - 30 weight sections, and a nucleating agent 0.005 - 2 weight sections.

[Claim 2] The polypropylene resin sheets it is incomparable from the resin constituent of a polypropylene resin 99 - 70 weight sections, the ethylene-propylene-butene-1 copolymer 1 of a consistency 0.85 - 0.89 g/cm³ - 30 weight sections, and a nucleating agent 0.005 - 2 weight sections

[Claim 3] The manufacture approach of the polypropylene resin sheets characterized by fusing the polypropylene resin constituent which consists of a polypropylene resin 99 - 70 weight sections, the ethylene-propylene-butene-1 copolymer 1 of a consistency 0.85 - 0.89 g/cm³ - 30 weight sections, and a nucleating agent 0.005 - 2 weight sections above 200 degrees C, extruding this in the shape of film, and subsequently to 60 degrees C or less quenching this.

[Claim 4] The manufacture approach of the polypropylene resin sheets characterized by heat-treating at 60-160 degrees C after fusing the polypropylene resin constituent which consists of a polypropylene resin 99 - 70 weight sections, the ethylene-propylene-butene-1 copolymer 1 of a consistency 0.85 - 0.89 g/cm³ - 30 weight sections, and a nucleating agent 0.005 - 2 weight sections above 200 degrees C, extruding this in the shape of film and quenching this subsequently to 60 degrees C or less.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.*** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[Industrial Application]

This invention relates to the polypropylene resin constituent used suitable for the polypropylene resin sheets which can be used suitable for shaping of various containers, such as food, drugs, and miscellaneous goods, the manufacture approach of those, and its manufacture.

[Description of the Prior Art]

The polypropylene resin is excellent in reinforcement and thermal resistance, and is used as wrapping, such as food, drugs, and miscellaneous goods, as a film, a sheet, and mold goods.

However, transparency of polypropylene is not enough because of crystallinity, and in order that solution may carry out this, many approaches, such as adoption of the quenching method which quenches an extrusion sheet, addition of a nucleating agent, and addition of petroleum resin, are proposed. However, the improvement of transparency is producing the fall of other physical properties or a moldability, and these solutions are desired.

That is, the polypropylene system sheet obtained by the approach (JP,53-15894,B) of quenching in temperature of 60 degrees C or less by the chill roll method, the sinking method, etc., and obtaining a sheet still has the inadequate level of transparency, and its cold-resistance impact nature is low, and pressure-forming nature of a vacuum forming is [the drawdown at the time of thermoforming is large, and] bad, after fusing a constituent with polypropylene, aliphatic series, or alicyclic group system petroleum resin at temperature higher 40 degrees C or more than the melting point of polypropylene from the first.

Moreover, although there is a method (JP,58-25341,A) of adding petroleum system resin and a nucleating agent to a polypropylene resin, and improving transparency, it is necessary to make [many] the addition of petroleum resin for the improvement in transparency, and the fall of cold-resistance impact nature and solvent-proof elution nature (n-heptane) is brought about. Moreover, thermoforming nature is bad like the above.

Furthermore, although the approach (JP,57-164135,A) of adding low-density-polyethylene resin (LDPE) and a nucleating agent is in a polypropylene resin, the level of transparency is low and rigidity falls.

Moreover, although the approach (JP,57-6459,B) of adding a crystalline propylene copolymer and a nucleating agent is in a polypropylene resin, what is satisfied with coincidence of transparency, rigidity, cold-resistance impact nature, and thermoforming nature similarly is not obtained.

furthermore, the method of improving the transparency of a polypropylene resin sheet using the resin constituent which added the nucleating agent to an ethylene-propylene-butene-1 copolymer — it is (JP,62-115050,A, JP,59-164348,A, JP,63-97648,A) — although it is, rigidity falls, and since there is much amount of the terpolymer used, it becomes expensive.

[Problem(s) to be Solved by the Invention]

This invention was made based on said situation, the place made into the purpose is excellent in thermoforming nature in the fabricating of a sheet while having transparency, rigidity, cold-resistance impact nature, and solvent-proof elution nature taking advantage of the description of gay polypropylene, namely, the molding temperature range is wide and is to offer the polypropylene resin constituent used suitable for the approach and it which manufacture polypropylene resin sheets with little drawdown, and it.

[The means for solving a technical problem]

In order that this invention persons may solve said technical problem, as a result of repeating research wholeheartedly, the approach using the constituent which comes to blend a polypropylene resin, a specific ethylene-propylene-butene-1 copolymer, and a nucleating agent at a specific rate came to complete this invention for satisfying said purpose based on a header and this knowledge.

That is, the polypropylene resin constituent of this invention is characterized by consisting of a polypropylene resin 99 - 70 weight sections, the ethylene-propylene-butene-1 copolymer 1 of a consistency 0.85 - 0.89 g/cm³ - 30 weight sections, and a nucleating agent 0.005 - 2 weight sections.

Moreover, the polypropylene resin sheets of this invention are characterized by consisting of said polypropylene resin constituent.

In this invention, the mixture of gay polypropylene, random polypropylene, and gay polypropylene and random polypropylene is used as a polypropylene resin. As for this mixture, that in which gay polypropylene is contained 50% of the weight or more is used suitably. As this gay polypropylene, crystalline polypropylene is usually used. Moreover, as random polypropylene to be used, a copolymer with 15 or less % of the weight of other alpha olefins can be preferably used 20 or less % of the weight with a propylene. As other alpha olefins, a with a carbon number 2 and a carbon number of about four to ten alpha olefin can use it suitably, and these may be straight chains-like and may be branching-like. Although ethylene, 1-butene, isobutene, 1-pentene, a 3-methyl-1-butene, 1-hexene, 4-methyl-1-pentene, a neo hexene, 1-heptene, 1-octene, 1-decene, etc. can be mentioned, specifically, ethylene, 1-

butene, etc. are desirable also in especially inside.

In addition, said random polypropylene may be a propylene and one sort of the alpha olefin like the above of copolymers, may be a propylene and alpha olefins [like the above / two or more sorts of] copolymer, or may use these together.

0.2 - 10g thing for /can usually use [a melt index (MI) value] a polypropylene resin suitably preferably by 0.1 - 20g/.

this invention — setting — as an ethylene-propylene-butene-1 copolymer — a consistency — 0.85-0.89g/cm³ — the thing of 0.86 - 0.88 g/cm³ is used preferably. Crystallinity is high and, as for that to which the reduction of rigidity is large and, as for less than 0.85 thing, a consistency exceeds 0.89, transparency falls. A 70-140-degree C thing can use [the softening temperature when that 59 - 10 % of the weight and whose ethylene unit 40 - 90 % of the weight and a propylene unit are usually 1 - 20 % of the weight for a butene-1 unit is used preferably] still more preferably 50-150 degrees C of this ethylene-propylene-butene-1 copolymer suitably.

As a nucleating agent used by this invention, each nucleating agent usually used for the purpose of a transparency improvement of polypropylene can use it, for example, the metal salt of (1) carboxylic acid, (2) JIBEN zylidene sorbitol or its derivative, (3) zeolites, a silica, talc, a hydrotalcite, etc. can be mentioned. The metal salt of the carboxylic acid of (1), the JIBEN zylidene sorbitol of (2), or its derivative is used preferably. As a metal salt of a carboxylic acid, it is the metal salt of aliphatic carboxylic acid, aliphatic series dicarboxylic acid, aromatic carboxylic acid, or aromatic series dicarboxylic acid, or the metal salt of those alkyl nuclear substitution derivatives, and the sodium salt of stearin acid, an adipic acid, or sebacic acid, a calcium salt or an aluminum salt, the sodium salt of a benzoic acid, or the aluminum salt of a Para-tertiary butyl-benzoic acid is specifically mentioned. As a derivative of the JIBEN zylidene sorbitol of (2), 1, 3, 2, 4-JI (methyl benzylidene) sorbitol, 1, 3-KURORU benzylidene -2, 4-methyl benzylidene sorbitol, 1, 3 and 2, 4-JIBEN zylidene sorbitol, etc. are mentioned. These nucleating agents are used as independent or mixture.

The manufacture approach of the polypropylene resin sheets of this invention is characterized by fusing the polypropylene resin constituent which it comes to blend at a rate which shows said polypropylene resin component, an ethylene-propylene-butene-1 copolymer component, and a nucleating agent below above 200 degrees C, extruding this in the shape of film, quenching this subsequently to 60 degrees C or less, and manufacturing polypropylene resin sheets.

as the blending ratio of coal of a polypropylene resin component, an ethylene-propylene-butene-1 copolymer component, and a nucleating agent component — the amount of the polypropylene resin component used — 99 - 70 weight section — desirable — the amount of 98 - 85 weight section and the ethylene-propylene-butene-1 copolymer component used — 1 - 30 weight section — desirable — the amount of 2 - 20 weight section and the nucleating agent component used — 0.005 - 2 weight section — it is made to become within the limits of the 0.01 - 0.5 weight section preferably

The film production nature of sheets is not enough in the amount of the ethylene-propylene-butene-1 copolymer component used being under 1 weight section, and amelioration of transparency and cold-resistance impact nature etc. cannot be attained. Furthermore, the effectiveness of the drawdown prevention at the time of thermoforming is lost. On the other hand, if 30 weight sections are exceeded, the transparency and rigidity of sheets will fall.

Moreover, there is no improvement effect of transparency and mold repeatability that the amount of the nucleating agent used is under the 0.005 weight section, and even if it adds the amount nucleating agent exceeding 2 weight sections on the other hand, the transparency amelioration effectiveness is not expectable.

As combination sequence of melting kneading of each of said component, there is especially no limit and it may add these to separate or coincidence.

Although it is also possible to perform this melting kneading separately beforehand using the usual melting kneading machine, it is suitable to carry out using the melting equipment for launching which usually has the melting kneading section, and after performing melting kneading, a melting polypropylene resin constituent is extruded in the shape of film from the die of melting equipment for launching.

Moreover, the polypropylene resin constituent of this invention is applicable to injection molding, blow molding, etc. In addition, to the above-mentioned polypropylene resin constituent, antistatic agents, such as stabilizers, such as the additive further usually used, for example, a thermostabilizer, an ultraviolet ray absorbent, and an antioxidant, lubricant, and various surfactants, an antifogger, etc. can also be added besides said polypropylene resin, an ethylene-propylene-butene-1 copolymer, and a nucleating agent component by request.

Melting kneading performed using this melting equipment for launching etc. performs preferably 200 degrees C or more of temperature of a resin constituent within the limits of 220-300 degrees C. While generating of non-melt and kneading the temperature of melting kneading become being less than 200 degrees C inadequate, extrusion power becomes high, and if too not much high, while disassembly of resin will take place, decline in cooling effectiveness is caused.

As for melting extrusion, it is desirable for it to be carried out by the T-die method and to usually make melting (kneading) temperature of a resin constituent into the above-mentioned temperature requirement, to warm die outlet temperature using a die lip heater etc. on the other hand, and to make it into height a little than the temperature of the above-mentioned melting resin constituent. For example, it is more suitable than the temperature of a die outlet temperature melting resin constituent to carry out by usually making about 10-60 degrees C into height. Thus, by setting up die outlet temperature more highly a little rather than the temperature of a melting resin constituent, the surface state of extrusion **** and a sheet-like object can be kept very good.

Transparency can be made good by quenching this sheet-like object at 60 degrees C or less after that.

Transparency improves, so that this temperature is low. As for quenching, it is desirable to cool by making cooling water 20 degrees C or less contact. Especially the thing for which slit water cooling performs cooling using cooling water 10 degrees C or less is desirable.

Although the water solution which added the organic or inorganic thickener is used for water or water as this cooling water, the water solution which added the thickener is more desirable in respect of the smoothness of homogeneity cooling and a front face. As an organic thickener, various kinds of things, such as naturally-occurring-polymers matter, a semisynthesis article, and synthetic compounds, can be used here. There is protein, such as microorganism mucilage; glue, such as vegetable mucilage; dextrans, such as marine-algae; tragacanth gums, such as mannan; agars [, such as starch; konnyaku,], such as ***** starch, potato starch, and wheat starch, and sodium alginate, and gum arabic, and levan, gelatin, casein, and a collagen, etc. in the naturally-occurring-polymers matter. There is starch system matter, such as cellulose system matter; soluble starch, such as a viscose, methyl cellulose, and a carboxymethyl cellulose, carboxymethyl starch, and dialdehyde starch, etc. in a semisynthesis article. Moreover, as synthetic compounds, there are polyvinyl alcohol, sodium polyacrylate, polyethylene oxide, etc.

On the other hand, as an inorganic thickener, there are a silica sol, alumina sol, clay, water glass, various metal salts, etc.

It can also be independently used by viscous matter, such as a polyethylene glycol besides [which added these thickeners to water and prepared them] a water solution, a polypropylene glycol, and silicone oil.

It is usually suitable two to 3000 centipoise (cp) and to set to 3 - 1000cp preferably viscosity of the water solution which added the thickener.

Here, as a cooling system to be used, the cooling system (cooling water flowing-down mold water level set type cooling system) shown in what indicated by JP,60-236719,A, the thing shown in Fig. 1 in JP,61-130018,A, or after-mentioned Fig. 1 can use it suitably, for example.

It is as follows when the example of the quenching method by said water-cooled method used by this invention approach is explained in more detail, referring to after-mentioned Fig. 1 .

the sectional view showing notionally an example of the cooling system which uses Fig. 1 in the approach of this invention — it is — the inside 1 and 2 of drawing — respectively — circulating-water-flow installation — service water — a tub is shown, 3 and 4 show a cooling water flowing-down slit, respectively, and 5 shows a cooling water tank. Moreover, the resin constituent filmy bodies 9 extruded in the state of melting from the extrusion T-die 6 are collected, after being guided into the cooling water 14 in a cooling water tank 5 and completing cooling with the induction rolls 10-13, introducing and quenching in the flowing-down direction of cooling water 7 and 8 down which it flows. Temperature control of the cooling water in a cooling water tank 5 is carried out so that it may become predetermined temperature by temperature regulatory mechanism 15 grade suitably, and it can carry out the cyclic use of waste water to the cooling water flowing-down tubs 1 and 2 with a pump 15 suitably.

In addition, the thing of the two-step type preferably shown in Fig. 1 as a cooling water flowing-down slit is desirable, and it is desirable to use a porous rectification object for the passage in a tank. Furthermore, especially the thing for which it is made for cooling water not to produce [the flowing-down rate of cooling water] stagnation moreover at a slit inlet port earlier than the introductory rate of a sheet-like object is desirable. In order to prevent this stagnation, it is desirable for it to be low as much as possible, and to set water level in a tank to 7mm or less. In addition, as a configuration of the polypropylene resin constituent sheets obtained, there is especially no limit and it can be formed as the shape of the shape of desired magnitude (width) and (thickness) a monolayer sheet which it has, and a multilayer sheet etc. But as thickness of these resin constituent sheets, it is usually suitable from points, such as that transparency and reinforcement, etc. to make 50-3000 micrometers into the range of about 100-2000 micrometers preferably, and the approach of this invention is effective in respect of the ability to hold high transparency also to sheets with a thickness of 300 micrometers or more especially. Moreover, according to the approach of this invention, in addition to transparency, the sheets obtained can also make [remarkable] good surface states, such as gloss and other appearances. In order to keep this gloss and an appearance suitable, it is desirable to use the suitable die which does not have a crack etc. further except that it says that die outlet temperature is more highly set up a little from the melting (kneading) temperature of a resin constituent in the case of melting extrusion, as described above.

The resin sheets manufactured as mentioned above may heat-treat for improvement in transparency, and improvement in rigidity.

60-160 degrees C of heat treatments used by this request can be preferably performed for [1 second -] 60 seconds in a 80-150-degree C temperature requirement by heating using 2 seconds - 30 seconds, for example, a heating roller, heating air, an inactive liquid, etc. still more preferably still more preferably. Consecutive processing with a roll is performed preferably.

Moreover, thermoforming nature, such as the drawdown prevention effectiveness, improves by extending during the above-mentioned heat treatment or before and after heat treatment. Ductility is good by combination of petroleum resin.

This extension is usually 80-160 degrees C, can be heated to desirable temperature lower 5-70 degrees C than the melting point and more desirable temperature lower 5-50 degrees C than the melting point, and can be performed from roll extension. In addition, extension may be performed by uniaxial stretching or you may carry out by biaxial stretching. Preferably, it is 120-150 degrees C, and it is carried out to continuation heat treatment and coincidence with a roll so that width percentage reduction may become at about 5 - 20%. There is no special effectiveness as a line more than this range about extension, and the mold repeatability at the time of thermoforming by extension etc. falls.

The polypropylene resin sheets considered as a request as mentioned above can be obtained.

The polypropylene resin sheets obtained by this invention approach are excellent in rigidity, and since cold-resistance impact nature and transparency are the outstanding, very high polypropylene resin sheets, it excels in mold repeatability and the molding-temperature range is wide, when thermoforming is carried out, and there is little drawdown, it can be widely used for various containers suitably, while excelling in the reinforcement which original

polypropylene resin has, thermal resistance, moisture permeability-proof, etc. Moreover, these sheets can be used also as an original fabric for oriented films from the object for case manufacture not only by the object for container thermoforming but bending processing, and the further excellent ductility.

[Example]

Hereafter, although this invention is explained to a detail based on an example, this invention is not limited to this. (Examples 1-5, examples 1-2 of a comparison)

the polypropylene resin constituent of the combination presentation shown in the 1st table — T-die equipment for launching (extruder 90mmphi, ratio-of-length-to-diameter=24, a die width of 850mm, 2mm of die lip opening) — using — the resin temperature of 240 degrees C, and the die temperature of 280 degrees C — bottom melting kneading of a condition was carried out, and the transparent resin filmy body was extruded. subsequently, the filmy body was introduced into the 2 steps of **** slit type water cooler (1st step slit: — height of 50mm, a width of 2.5mm, the water level of 4mm, the water temperature of 5 degrees C, and passage — porous rectification object use; — the 2nd — step slit: height of 10mm, a width of 5mm, the water level of 10mm, and the water temperature of 4 degrees C) shown in Fig. 1, be quenched, and the sheet with a thickness of 0.6mm be obtained. This sheet was heat-treated using the three roll (130 degrees C) of 300mm of diameters phi. Measurement results, such as the physical properties of this sheet, are shown in the 1st table. Moreover, the result of having measured the mold repeatability [of the result of having carried out thermoforming of diameter of opening 100mmphi, a diameter of pars basilaris ossis occipitalis 85mmphi, and the container with a height of 40mm], 500mmx500mm frame, and sheet skin temperature o'clock [the o'clock of 170 degrees C] amount of drawdowns is shown in the 1st table using this sheet.

The notation of front Naka shows the following.

F200S; Idemitsu polypropylene F200S (gay polypropylene, 10 MI=2.0g /, and minutes, product made from the Idemitsu petrochemistry)

F744N; Idemitsu polypropylene F744N (a propylene-ethylene random copolymer, 10 MI=7.0g /, and minutes, product made from the Idemitsu petrochemistry)

Best blasting; best blasting 708 (ethylene-propylene-butene-1 copolymer consistency 0.87 g/cm³, 105 degrees C (the ring-ball method) of softening temperatures, product made from HYURUZU)

Gel OGU MD; 1, 3 and 2, 4-JI (PARAME chill benzylidene) sorbitol, PTBBA-aluminum by New Japan Chemical Co., Ltd.; p-tert-butylbenzoic acid aluminum ARUKON P-125; measurement of alicycle group petroleum resin, molecular weight 820, 125 degrees C of softening temperatures, the product made from the Arakawa forest-products chemistry, and physical properties was performed as follows.

Hayes; JIS K-7105 modulus of elasticity in tension; JIS K-7113 impact strength; the Idemitsu (-5 degrees C) E. I. du Pont de Nemours impact strength JIS K 7211

表

1

	樹脂組成 (重量部)			シート物性				熱成形性	
	ポリプロピ レン樹脂	改質剤	造核剤	ヘイ ズ (%)	引張弾性 率MD/TD (kg/cm ²)	耐寒衝撃強度 (kg・cm/cm)	n-ヘブタン 溶出物残査 (ppm)	ドローダ ウン量 (mm)	型 現
実施 例1.	F200S 95	ベストプラスト 5	ゲルオールMD 0.15	8.0	17000/ 17000	130	14	15	○
実施 例2.	F200S 75 F744N 20	ベストプラスト 5	ゲルオールMD 0.15	8.0	16000/ 16000	140	18	10	○
実施 例3.	F200S 75 F744N 20	ベストプラスト 5	PTBBA-A1 0.15	9.0	16000/ 16000	140	15	10	○
実施 例4.	F200S 90 F744N 7	ベストプラスト 3	ゲルオールMD 0.15	8.0	17000/ 17000	110	8	30	△
実施 例5.	F200S 90	ベストプラスト 10	ゲルオールMD 0.18	10.0	14000/ 14000	180	14	50	○
比較 例1.	F200S 75 F744N 20	—	ゲルオール 0.15	9.0	17000/ 17000	110	16	70	×
比較 例2.	F200S 75 F744N 20	アルコンP125 5	ゲルオール 0.15	8.0	17000/ 17000	90	112	70	○

[Effect of the Invention]

The polypropylene resin constituent obtained by this invention and the sheets which were manufactured using this While polypropylene resin is excellent in the reinforcement which it originally has, thermal resistance, moisture permeability-proof, etc. Excel in rigidity, and transparency is very high and it excels in cold-resistance impact nature and solvent-proof elution nature. And according to vacuum-forming conditions etc., it excels in mold repeatability, and it can fabricate with sufficient size enlargement nature easily, drawdown has the outstanding features of being few, and it can use suitable for wide range fields, such as manufacture of various containers, in a

large temperature requirement.

That is, according to this invention, it has the property which was excellent the account of a top, the large polypropylene resin sheets of the use range can be obtained with easy and high productivity, and the remarkable manufacture approach of advantageous polypropylene resin sheets can be offered practically.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.*** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DESCRIPTION OF DRAWINGS

[Brief Description of the Drawings]

Fig. 1 is a sectional view showing notionally an example of the cooling system used in this invention approach.

Inside of drawing,

- 1 and 2 Tub for cooling water flowing-down installation,
- 3 and 4 Cooling water flowing-down slit,
- 5 A cooling water tank, 6 .. T-extruding die,
- 7 and 8 Flowing-down cooling water,
- 9 A resin filmy body, 10-13 .. Induction roll,
- 14 Cooling water, 15 .. Temperature regulatory mechanism,
- 16 Pump

[Translation done.]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

(11)特許出願公告番号

特公平6-81796

(24) (44)公告日 平成6年(1994)10月19日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 23/10	L C E	7107-4 J		
B 2 9 C 47/88		9349-4 F		
C 0 8 J 5/18	C E S	9267-4 F		
// (C 0 8 L 23/10 23: 16)				

請求項の数 4 (全 6 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号	特願昭63-137234	(71)出願人	999999999 出光石油化学株式会社 東京都千代田区丸の内3丁目1番1号
(22)出願日	昭和63年(1988)6月6日	(72)発明者	藤井 淳司 兵庫県姫路市白浜町甲841番地の3 出光 石油化学株式会社内
(65)公開番号	特開平1-306448	(72)発明者	福田 和幸 兵庫県姫路市白浜町甲841番地の3 出光 石油化学株式会社内
(43)公開日	平成1年(1989)12月11日	(74)代理人	弁理士 穂高 哲夫
		審査官	杉原 進
		(56)参考文献	特開 昭58-40336 (J P, A) 特公 平4-63098 (J P, B 2)

(54)【発明の名称】 ポリプロピレン系樹脂組成物、シート類及びその製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項1】ポリプロピレン系樹脂99～70重量部、密度0.85～0.89g/cm³のエチレン-プロピレン-ブテン-1共重合体1～30重量部、及び造核剤0.005～2重量部からなることを特徴とするポリプロピレン系樹脂組成物。

【請求項2】ポリプロピレン系樹脂99～70重量部、密度0.85～0.89g/cm³のエチレン-プロピレン-ブテン-1共重合体1～30重量部、及び造核剤0.005～2重量部の樹脂組成物からなるポリプロピレン系樹脂シート類。

【請求項3】ポリプロピレン系樹脂99～70重量部、密度0.85～0.89g/cm³のエチレン-プロピレン-ブテン-1共重合体1～30重量部、及び造核剤0.005～2重量部からなるポリプロピレン系樹脂組成物を200℃以上で溶解し、これを膜状に押出し、次いでこれを60℃以下に急冷することを特徴とするポリプロピレン系樹脂シート類の

製造方法。

【請求項4】ポリプロピレン系樹脂99～70重量部、密度0.85～0.89g/cm³のエチレン-プロピレン-ブテン-1共重合体1～30重量部、及び造核剤0.005～2重量部からなるポリプロピレン系樹脂組成物を200℃以上で溶解し、これを膜状に押出し、次いでこれを60℃以下に急冷した後、60～160℃で熱処理することを特徴とするポリプロピレン系樹脂シート類の製造方法。

【発明の詳細な説明】

〔産業上の利用分野〕

本発明は食品、医薬品、雑貨などの各種包装容器類等の成形に好適に利用できるポリプロピレン系樹脂シート類、その製造方法及びその製造に好適に用いられるポリプロピレン系樹脂組成物に関する。

〔従来の技術〕

ポリプロピレン系樹脂は、強度、耐熱性に優れており、フィルム、シート、成形品として、食品、医薬品、雑貨等の包装材料として用いられている。

しかし、ポリプロピレンは、結晶性のために透明性が十分でなく、これを解決するために、押出シートを急冷する急冷法の採用、造核剤の添加、石油樹脂の添加など、多くの方法が提案されている。しかし、透明性の改善が他の物性や成形性の低下を生じさせており、これらの解決が望まれている。

すなわち、ポリプロピレンと脂肪族又は脂環族系石油樹脂との組成物をポリプロピレンの融点より40℃以上高い温度で溶融した後、チルロール法、水没法などにより60℃以下の温度に急冷してシートを得る方法（特公昭53-15894号公報）で得られるポリプロピレン系シートは透明性のレベルが未だ不十分なものであり、また、耐寒衝撃性が低く、熱成形時のドローダウンが大きく真空成形はもとより圧空成形性が悪い。

また、ポリプロピレン系樹脂に石油系樹脂と造核剤を添加して透明性を改良する方法（特開昭58-25341号公報）があるが、透明性向上のためには石油樹脂の添加量を多くする必要があり、耐寒衝撃性、耐溶剤溶出性（ n -ヘプタン）の低下をもたらす。また、上記と同様熱成形性が悪い。

さらに、ポリプロピレン系樹脂に低密度ポリエチレン樹脂（LDPE）と造核剤を添加する方法（特開昭57-164135号公報）があるが、透明性のレベルが低く、また剛性が低下する。

また、ポリプロピレン系樹脂に結晶性プロピレン共重合体及び造核剤を添加する方法（特公昭57-6459号公報）があるが、同様に透明性、剛性、耐寒衝撃性、熱成形性を同時に満足するものは得られない。

さらに、エチレン-プロピレン-ブテン-1共重合体に造核剤を添加した樹脂組成物を用いてポリプロピレン系樹脂シートの透明性を改良する方法がある（特開昭62-115050号公報、特開昭59-164348号公報、特開昭63-97648号公報）があるが、剛性が低下し、またターポリマーの使用量が多いので高価となる。

〔発明が解決しようとする課題〕

本発明は、前記事情に基づいてなされたもので、その目的とするところは、ホモポリプロピレンの特徴を生かし、透明性、剛性、耐寒衝撃性、耐溶剤溶出性を有するとともに、シートの二次加工において熱成形性に優れ、即ち成形温度範囲が広く、ドローダウンが少ないポリプロピレン系樹脂シート類、それを製造する方法及びそれに好適に用いられるポリプロピレン系樹脂組成物を提供することにある。

〔課題を解決するための手段〕

本発明者らは、前記課題を解決するために鋭意研究を重ねた結果、ポリプロピレン系樹脂と特定のエチレン-プロピレン-ブテン-1共重合体及び造核剤を特定の割合

で配合してなる組成物を用いる方法が、前記目的を満足することを見出し、この知見に基づいて本発明を完成するに至った。

すなわち、本発明のポリプロピレン系樹脂組成物は、ポリプロピレン系樹脂99～70重量部、密度0.85～0.89g/cm³のエチレン-プロピレン-ブテン-1共重合体1～30重量部、及び造核剤0.005～2重量部からなることを特徴とする。

また、本発明のポリプロピレン系樹脂シート類は前記ポリプロピレン系樹脂組成物からなることを特徴とする。本発明においてポリプロピレン系樹脂としては、ホモポリプロピレン、ランダムポリプロピレン、ホモポリプロピレンとランダムポリプロピレンとの混合物が用いられる。この混合物はホモポリプロピレンが50重量%以上含まれるものが好適に用いられる。このホモポリプロピレンとしては、通常結晶性ポリプロピレンを使用する。また、使用するランダムポリプロピレンとしては、プロピレンと20重量%以下、好ましくは15重量%以下の他の α -オレフィンとの共重合体を使用できる。この他の α -オレフィンとしては、炭素数2及び炭素数4～10程度の α -オレフィンが好適に使用でき、これらは、直鎖状であってもよく、分枝状であってもよい。具体的には、たとえば、エチレン、1-ブテン、イソブテン、1-ペンテン、3-メチル-1-ブテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン、ネオヘキセン、1-ヘプテン、1-オクテン、1-デセン等を挙げることができるが中でも特にエチレン、1-ブテン等が好ましい。

なお、前記ランダムポリプロピレンは、プロピレンと上記の如き α -オレフィンの1種との共重合体であってもよく、また、プロピレンと上記の如き α -オレフィン2種以上との共重合体であってもよく、あるいはこれらを併用してもよい。

ポリプロピレン系樹脂はメルトインデックス（MI）値が、通常0.1～20g/分、好ましくは、0.2～10g/分のものが好適に使用できる。

本発明において、エチレン-プロピレン-ブテン-1共重合体としては密度が0.85～0.89g/cm³、好ましくは0.86～0.88g/cm³のものが用いられる。密度が0.85未満のものは剛性低下が大きく0.89を超えるものは結晶性が高く透明性が低下する。このエチレン-プロピレン-ブテン-1共重合体は、通常ブテン-1単位が40～90重量%、プロピレン単位が59～10重量%、エチレン単位が1～20重量%であるものが好ましく用いられる。軟化点が50～150℃、さらに好ましくは70～140℃のものが好適に使用できる。

本発明で用いられる造核剤としては、通常ポリプロピレンの透明性改善の目的で使用される造核剤がいずれも使用でき、例えば（1）カルボン酸の金属塩、（2）ジベンジリデンソルビトール又はその誘導体、（3）ゼオライト、シリカ、タルク、ハイドロタルサイト等を挙げる

ことができる。好ましくは(1)のカルボン酸の金属塩と(2)のジベンジリデンソルビトール又はその誘導体が用いられる。カルボン酸の金属塩としては、脂肪族カルボン酸、脂肪族ジカルボン酸、芳香族カルボン酸若しくは芳香族ジカルボン酸の金属塩又はそれらのアルキル核置換誘導体の金属塩であり、具体的にはステアリン酸、アジピン酸若しくはセバチン酸のナトリウム塩、カルシウム塩、又はアルミニウム塩、安息香酸のナトリウム塩又はパラ第三ブチル安息香酸のアルミニウム塩などが挙げられる。(2)のジベンジリデンソルビトールの誘導体としては、1,3,2,4-ジ(メチルベンジリデン)ソルビトール、1,3-クロロベンジリデン-2,4-メチルベンジリデンソルビトール、1,3,2,4-ジベンジリデンソルビトールなどが挙げられる。これらの造核剤は単独あるいは混合物として使用される。

本発明のポリプロピレン系樹脂シート類の製造方法は、前記ポリプロピレン系樹脂成分とエチレン-プロピレン-ブテン-1共重合体成分と造核剤とを次に示す割合で配合してなるポリプロピレン系樹脂組成物を200℃以上で溶融し、これを膜状に押し出し、次いでこれを60℃以下に急冷してポリプロピレン系樹脂シート類を製造することを特徴とする。

ポリプロピレン系樹脂成分、エチレン-プロピレン-ブテン-1共重合体成分、造核剤成分の配合割合としては、ポリプロピレン系樹脂成分の使用量が99~70重量部好ましくは98~85重量部、エチレン-プロピレン-ブテン-1共重合体成分の使用量が1~30重量部、好ましくは2~20重量部、造核剤成分の使用量が0.005~2重量部、好ましくは0.01~0.5重量部の範囲内となるようにする。

エチレン-プロピレン-ブテン-1共重合体成分の使用量が1重量部未満であるとシート類の製膜性が十分でなく、また透明性、耐寒衝撃性の改良などが達成できない。さらに熱成形時のドローダウン防止の効果がなくなる。一方30重量部を超えるとシート類の透明性や剛性が低下する。

また、造核剤の使用量が0.005重量部未満であると透明性、型再現性の改善効果がなく、一方2重量部を超える量造核剤を加えても透明性改良効果は期待できない。

前記各成分の溶融混練の配合順序としては特に制限はなく、これらを別々又は同時に添加してもよい。

この溶融混練は、通常の溶融混練機を用いて予め別途に行うことも可能であるが、通常は溶融混練部を有する溶融押出装置を用いて行うのが好適であり、溶融混練を行った後、溶融ポリプロピレン系樹脂組成物を溶融押出装置のダイから膜状に押し出す。

また、本発明のポリプロピレン系樹脂組成物は射出成形、ブロー成形等にも適用することができる。

なお、所望により、上記ポリプロピレン系樹脂組成物には、前記ポリプロピレン系樹脂、エチレン-プロピレン

-ブテン-1共重合体、造核剤成分の他に、さらに、通常用いられる添加剤、たとえば熱安定剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤などの安定剤、滑剤、各種界面活性剤などの帯電防止剤、防曇剤などを添加することもできる。この溶融押出装置等を用いて行う溶融混練は、樹脂組成物の温度を200℃以上、好ましくは220~300℃の範囲内で行う。溶融混練の温度が200℃未満であると未溶融物の発生や、混練が不十分となるとともに、押出動力が高くなり、あまり高過ぎると樹脂の分解が起こるとともに、冷却効率の低下を招く。

溶融押し出しは、通常、T-ダイ法により行われ、樹脂組成物の溶融(混練)温度を上記の温度範囲とし、一方ダイ出口温度をダイリップヒーター等を用いて加温して上記溶融樹脂組成物の温度より若干高めにしておくのが望ましい。たとえば、ダイ出口温度溶融樹脂組成物の温度より、通常10~60℃程度高めにして行うのが好適である。このようにダイ出口温度を溶融樹脂組成物の温度よりも若干高めに設定することによって、押出されとシート状物の表面状態を極めて良好に保つことができる。その後このシート状物を60℃以下に急冷することにより透明性を良好にすることができる。この温度が低いほど透明性が向上する。急冷は20℃以下の冷却水と接触させることで冷却することが好ましい。冷却は10℃以下の冷却水を用いて、スリット水冷により行うことが特に好ましい。

この、冷却水としては、水のみ、あるいは水に有機もしくは無機の増粘剤を添加した水溶液が用いられるが、増粘剤を添加した水溶液の方が均一冷却、表面の滑らかさの点で好ましい。ここで有機増粘剤としては天然高分子物質、半合成品、合成品など各種のものを使用できる。天然高分子物質には、かんしょデンプン、ばれいしょデンプン、小麦デンプンなどのデンプン；こんにゃくなどのマンナン；寒天、アルギン酸ナトリウムなどの海藻類；トラガントガム、アラビアゴムなどの植物粘質物；デキストラン、レバンなどの微生物粘質物；にかわ、ゼラチン、カゼイン、コラーゲンなどのタンパク質等がある。半合成品には、ビスコース、メチルセルロース、カルボキシメチルセルロースなどのセルロース系物質；可溶性デンプン、カルボキシメチルデンプン、ジアルデヒドデンプンなどのデンプン系物質等がある。また、合成品としては、ポリビニルアルコール、ポリアクリル酸ナトリウム、ポリエチレンオキサイド等がある。

一方、無機増粘剤としてはシリカゾル、アルミナゾル、粘土、水ガラス、各種金属塩などがある。

これら増粘剤を水に加えて調製した水溶液の他、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、シリコーンオイルなどの粘性物質で単独で使用することもできる。

増粘剤を加えた水溶液の粘度は通常2~3000センチポイズ(cp)、好ましくは3~1000cpとするのが好適であ

る。

ここで、用いる冷却装置としては、たとえば、特開昭60-236719号公報に開示されたもの、特開昭61-130018号公報中の第1図に示されたものまたは後記の第1図に示す冷却装置（冷却水流下型水位セット式冷却装置）などが好適に使用できる。

本発明方法で用いる前記水冷法による急冷方式の例を、後記の第1図を参照しつつさらに詳しく説明すると次の通りである。

第1図は、本発明の方法において使用する冷却装置の一例を概念的に示す断面図であり、図中1および2は、それぞれ冷却水流導入用水槽を示し、3および4は、それぞれ冷却水流下スリットを示し、5は、冷却水槽を示す。また、押出T-ダイ6から熔融状態で押出された樹脂組成物膜状体9は、流下する冷却水7および8の流下方向に導入され、急冷されつつ誘導ロール10~13によって冷却水槽5中の冷却水14中に誘導され、冷却を完了した後、回収される。冷却水槽5中の冷却水は、適宜温度調節機構15によって所定の温度となるように温度調節されており、適宜ポンプ15によって、冷却水流下槽1および2へ循環使用することができる。

なお、冷却水流下スリットとしては、好ましくは第1図に示す二段式のもの好ましく、また水槽中の流路には、多孔性整流体を用いることが好ましい。さらに、冷却水の流下速度がシート状物の導入速度よりも早く、しかも冷却水がスリット入口で滞留を生じないようにすることが特に好ましい。この滞留を防止するためには、水槽中の水位をできるだけ低く、7mm以下にすることが好ましい。

なお、得られるポリプロピレン系樹脂組成物シート類の形状としては特に制限はなく所望の大きさ（巾）および（厚み）を有する単層シート状、多層シート状などとして形成することができる。もっとも、この樹脂組成物シート類の厚みとしては、その透明性、強度等の点等から、通常50~3000 μ m、好ましくは100~2000 μ m程度の範囲とするのが好適であり、本発明の方法は、特に300 μ m以上の厚みのシート類に対しても高い透明性を保持することができる等の点で効果的である。また、本発明の方法によると、得られるシート類は透明性に加えて光沢および他の外観等の表面状態をも著しく良好なものとすることができる。この光沢、外観を好適に保つためには、上記したように熔融押出しの際にダイ出口温度を樹脂組成物の熔融（混練）温度より若干高めに設定するという他にさらにキズ等を有しない適切なダイを用いることが望ましい。

以上のようにして製造された樹脂シート類は、透明性の向上、剛性の向上のために熱処理を施してもよい。

この所望により用いられる熱処理は、好ましくは、60~160℃、さらに好ましくは80~150℃の温度範囲において、好ましくは、1秒~60秒間、さらに好ましくは2秒

~30秒、たとえば加熱ロール、加熱空気、不活性液体などを用いて加熱することによって行うことができる。好ましくはロールによる連続処理が行われる。

また、上記熱処理中、あるいは、熱処理の前後において、延伸を行うことによりドローダウン防止効果などの熱成形性が向上する。石油樹脂の配合により延伸性は良好である。

この延伸は、通常80~160℃で、好ましくは融点よりも5~70℃低い温度、より好ましくは融点より5~50℃低い温度に熱し、ロール延伸より行うことができる。なお、延伸は一軸延伸で行っても二軸延伸で行ってもよい。好ましくは、ロールによる連続熱処理と同時に、120~150℃で、巾減少率が5~20%程度になるように行われる。延伸をこの範囲以上行っても特別の効果はなく、延伸による熱成形時の型再現性などが低下する。

以上のようにして、所望とするポリプロピレン系樹脂シート類を得ることができる。

本発明方法によって得られるポリプロピレン系樹脂シート類は、本来のポリプロピレン樹脂が有する強度、耐熱性、耐透湿性等に優れるとともに、剛性に優れ、耐寒衝撃性、透明性が非常に高い優れたポリプロピレン系樹脂シート類であり、熱成形した場合、型再現性に優れ、成形温度範囲が広く、ドローダウンが少ないので各種包装容器類等に広く好適に利用することができる。またこのシート類は、容器熱成形用のみでなく、折り曲げ加工によるケース製造用、さらには優れた延伸性から延伸フィルム用原反としても利用できる。

【実施例】

以下、本発明を実施例に基づいて詳細に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

（実施例1~5、比較例1~2）

第1表に示す配合組成のポリプロピレン系樹脂組成物をT-ダイ押出装置（押出機90mm ϕ 、L/D=24、ダイ巾850mm、ダイリップ開度2mm）を用いて樹脂温度240℃、ダイ温度280℃の条件下熔融混練し、透明な樹脂膜状体を押出した。次いで、膜状体を第1図に示す如き二段スリット式水冷装置（第1段スリット：高さ50mm、巾2.5mm、水位4mm、水温5℃、流路に多孔性整流体使用；第2段スリット：高さ10mm、巾5mm、水位10mm、水温4℃）に導入し急冷して、厚さ0.6mmのシートを得た。このシートを径300mm ϕ のロール（130℃）3本を用いて熱処理を行った。このシートの物性等の測定結果を第1表に示す。また、このシートを用いて、開口部径100mm ϕ 、底部径85mm ϕ 、高さ40mmの容器を熱成形した結果の型再現性、500mm \times 500mm枠、シート表面温度170℃時のドローダウン量を測定した結果を第1表に示す。

表中の記号は次のものを示している。

F200S:出光ポリプロ F200S（ホモポリプロピレン、MI=2.0g/10分、出光石油化学製）

F744N:出光ポリプロ F744N（ポリプロピレン-エチレンラ

ンダム共重合体、MI=7.0g/10分、出光石油化学製)
 ベストプラスト；ベストプラスト 708（エチレン-
 プロピレン-ブテン-1共重合体 密度0.87g/cm³、軟
 化点105℃（リングボール法）、ヒュルズ社製）
 ゲルオールMD:1,3,2,4-ジ（パラメチルベンジリデン）
 ソルビトール、新日本理化学社製PTBBA-AI;p-tert-ブチ
 ル安息香酸アルミニウム

アルコン P-125;脂環族石油樹脂、分子量820、軟化
 点125℃、荒川林産化学製
 また、物性の測定は次のようにして行った。
 ヘイズ:JIS K-7105
 引張弾性率:JIS K-7113
 衝撃強度；出光（-5℃）デュポン衝撃強度JIS K 7
 211

表

1

	樹脂組成 (重量部)			シート物性				熱成形性	
	ポリプロピ レン樹脂	改質剤	造核剤	ヘ イズ (%)	引張弾性 率MD/TD (kg/cm ²)	耐寒衝撃強度 (kg・cm/cm)	n-ヘプタン 溶出物残査 (ppm)	ドローダ ウン量 (mm)	型再 現性
実施 例1.	F200S 95	ベストプラスト 5	ゲルオールMD 0.15	8.0	17000/ 17000	130	14	15	○
実施 例2.	F200S 75 F744N 20	ベストプラスト 5	ゲルオールMD 0.15	8.0	16000/ 16000	140	18	10	○
実施 例3.	F200S 75 F744N 20	ベストプラスト 5	PTBBA-AI 0.15	9.0	16000/ 16000	140	15	10	○
実施 例4.	F200S 90 F744N 7	ベストプラスト 3	ゲルオールMD 0.15	8.0	17000/ 17000	110	8	30	△
実施 例5.	F200S 90	ベストプラスト 10	ゲルオールMD 0.18	10.0	14000/ 14000	180	14	50	○
比較 例1.	F200S 75 F744N 20	—	ゲルオール 0.15	9.0	17000/ 17000	110	16	70	×
比較 例2.	F200S 75 F744N 20	アルコンP125 5	ゲルオール 0.15	8.0	17000/ 17000	90	112	70	○

〔発明の効果〕

本発明により得られるポリプロピレン系樹脂組成物、及びこれを用いて製造したシート類は、ポリプロピレン樹脂が本来有する強度、耐熱性、耐透湿性に優れるとともに、剛性に優れ、透明性が非常に高く、耐寒衝撃性、耐溶剤溶出性に優れ、しかも真空成形条件等によっても型再現性に優れ、広い温度範囲で容易に賦形性よく成形することができ、ドローダウンが少ないという優れた特長を有しており、種々の包装容器類の製造等広範囲の分野に好適に利用することができる。

すなわち、本発明によると上記優れた特性を有し、利用範囲の広いポリプロピレン系樹脂シート類を容易にかつ高い生産性をもって得ることができ、実用上著しく有利

なポリプロピレン系樹脂シート類の製造方法を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

第1図は、本発明方法において使用する冷却装置の一例を概念的に示す断面図である。

図中、

- 1及び2……冷却水流下導入用槽、
- 3及び4……冷却水流下スリット、
- 5……冷却水槽、6……T-押出ダイ、
- 7及び8……流下冷却水、
- 9……樹脂膜状体、10～13……誘導ロール、
- 14……冷却水、15……温度調節機構、
- 16……ポンプ

技術表示箇所